Ueber synthetische Versuche mit α-β-ungesättigten Ketonen und über die Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD. LAND.BAT. BIBL.

vorgelegt von

Alex Friedberg

aus **Sapljussie** (Gouv. Petersburg).

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann
1909.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Meinem lieben Vater.

Dem Andenken meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0027

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1905 bis August 1907 im Laboratorium des Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Diese Arbeit besteht aus vier Teilen. Der erste Teil befasst sich mit der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf α-β-ungesättigte Ketone, ihre Hydrohalogen- und Halogenverbindungen, der zweite Teil behandelt die Einwirkung von Benzol, Aluminiumchlorid und schwefeliger Säure auf α-β-ungesättigte Ketone, der dritte Teil einen Versuch zur Synthese von Triphenylallen, und der vierte Teil hat zu seinem Gegenstande die Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Teil. Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf $\alpha\beta$-ungesättigte aromatische Ketone, ihre Hydrohalogen- und Halogenverbindungen.

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil.

Einwirkung auf Benzalacetophenon 12

Einwirkung auf Benzalacetophenonhydrochlorid . . . 13

Darstellung von Diphenylpropiophenon 14

Einwirkung auf Benzalmenthon 15

Einwirkung auf Anisalacetophenon 17

Einwirkung auf Anisalacetophenonhydrochlorid . . . 18

Einwirkung auf Benzalacetophenondibromid 19

II. Teil. Einwirkung von Benzol und schwefliger Säure in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf ungesättigte aromatische Ketone.

Theoretischer Teil 21

Experimenteller Teil.

Einwirkung auf Benzalacetophenon 25

Einwirkung auf Anisalacetophenon 29

Einwirkung auf Dibenzalaceton 30

III. Teil. Weg zur Darstellung des Triphenylallens.

Theoretischer Teil 32

Experimenteller Teil.

Darstellung des Triphenylpropylalkohols 34

Versuch einer Darstellung von Triphenylpropylen . . 35

Bromieren des Produktes 35

Abspaltung von HBr 35

IV. Teil. Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid. (Neue Synthese von Nitrilen und aromatischenk 1—2 Diketonen.)

Theoretischer Teil 36

Experimenteller Teil.

Darstellung von Benzoylcyanid 38

Darstellung von Benzil 40

Verhalten von Benzol und Aluminiumchlorid zu Benzonitril 41

I. Teil.

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf α-β-ungesättigte Ketone, ihre Hydrohalogen- und Halogenverbindungen.

Theoretischer Teil.

α-β-ungesättigte, aromatische Ketone geben mit Säuren zweierlei Additionsprodukte: gefärbte, unbeständige und farblose, beständige. Die ersteren bezeichnet man als A-Verbindungen, die letzteren als B-Verbindungen. Einige Ketone, wie Benzalacetophenon, Benzalmenthon u. a., bilden vornehmlich Körper der B-Reihe, andere dagegen, wie Anisalacetophenon, solche der A-Reihe. Während die Art der Addition von Säuren an die Doppelbindung für die B-Produkte von niemand in Zweifel gezogen und schliesslich durch Nachweis der freien Carbonylgruppe vermittels Kondensation derselben mit Aldehyden festgestellt wurde[1]), waren die Meinungen über die Entstehungsweise der A-Verbindungen geteilt. Vorländer[2]) vertrat die Ansicht, dass die erwähnten Agentien auch bei diesen Körpern an die Doppelbindung angelagert sind und erklärte die Verschiedenartigkeit der A- und B-Verbindungen durch die Verschiedenheit der energetischen Vorgänge bei ihrer Bildung[3]); v. Baeyer[4]) und Villiger[5]) verfochten dagegen die Auffassung, dass in den

---

[1]) Vorländer u. Rolle, Inaug.-Diss. Halle-Witt. 1906.

[2]) Vorländer u. Hermann, Ann. d. Chem. 320, 66; Vorländer u. Mumme B. 36, 1470; Vorländer u. Hayakawa B. 36, 1470.

[3]) Vorländer u. Tubandt B. 36, III, 3528.

[4]) Ber. 34, 2679.

[5]) Ber. 35, 1189.

A-Produkten die Addenden an den Sauerstoff der Carbonylgruppe getreten sind. Uebrigens blieb es auch für die B-Verbindungen unentschieden, ob darin der Wasserstoff der Säure an die α- und der Säurerest an die β-Stelle getreten ist, oder umgekehrt. Um Aufschluss über die Struktur der beiden Körperklassen zu erlangen, habe ich Versuche unternommen, dasHalogen mittels Benzol und Aluminiumchlorid zu ersetzen. Es ist mir dies nur teilweise geglückt. So z. B. habe ich Benzol und Aluminiumchlorid auf Benzalacetophenon, Benzalmenthon und Anisalacetophenonhydrochlorid einwirken lassen. Die beiden ersten (Körper der B-Reihe) tauschten sehr leicht ihr Halogen gegen Phenyl aus; das letzte dagegen (A-Verbindung) reagierte in der erwarteten Richtung überhaupt nicht. Es wurde vielmehr, unter Hydrochlorid-Abspaltung, das ursprüngliche, ungesättigte Keton erhalten. Aus Benzalacetophenonhydrochlorid entsteht Diphenylpropiophenon,

$$C_6H_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CO\,C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2\,CH.CH_2.CO.C_6H_5$$

eine Verbindung, welche Kohler[1]) durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon erhalten hat. Für das Benzalmenthon-Produkt ergaben die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die empirische Formel $C_{23}H_{21}O$ — das ist 1 Mol. Benzalmenthon + 1 Mol. Benzol.

Beim Einwirken von Benzol und Aluminiumchlorid auf die freien Ketone Benzalacetophenon und Benzalmenthon wurden dieselben Additionsprodukte erhalten wie aus den B-Hydrochloriden; Anisalacetophenon reagierte dagegen auch in diesem Falle nicht.

Der Reaktionsvorgang bei der Bildung von Diphenylpropiophenon und dem entsprechenden Benzalmenthonprodukte lässt zwei Deutungen zu.

---

[1]) Kohler, Am. Chem. J. 29, 352.

Nach der ersten bildet sich intermediär aus Aluminiumchlorid und Benzol ein unbeständiges Produkt, dem vielleicht folgende Formel $AlCl_2\ C_6\ H_5$ zukommen könnte; gleichzeitig wird Salzsäure abgespalten, welche sich an die Doppelbindung der freien Ketone anlagert unter Bildung der entsprechenden Hydrochloride. Letztere reagieren dann mit dem $C_6\ H_5\ AlCl_2$ nach Friedel-Crafts unter Abspaltung von Aluminiumchlorid, wobei der Benzolrest an die Stelle des Cl tritt. Nachstehende Gleichungen mögen den Vorgang versinnbilden:

$$C_6\ H_6 + AlCl_3 = AlCl_2 . C_6\ H_5 + HCl;$$

$$C_6\ H_5\ CH : CH . CO . C_6H_5 + HCl = C_6\ H_5\ C\ HCl . CH_2 . CO . C_6\ H_5;$$

$$C_6\ H_5\ CH\ Cl . CH_2 . CO . C_6H_5 + C_6H_5\ AlCl_2 = (C_6\ H_5)_2\ CH . CH_2 . CO . C_6\ H_5 + AlCl_3.$$

Diese Auffassung stimmt sehr gut mit der Tatsache überein, dass die Hydrochloride viel schneller und glatter reagieren als die freien Ketone.

Zweitens ist auch die Möglichkeit vorhanden, dass Benzol und Aluminiumchlorid auf freie ungesättigte Ketone analog dem Phenylmagnesiumbromid eingewirkt haben und nebenbei Hydrochlorid-Abspaltung aus den Hydrochlorprodukten vor sich gegangen ist, nach der Gleichung:

$$AlCl_3 + C_6\ H_6 = AlCl_2\ C_6\ H_5 + HCl$$

$$C_6\ H_5\ CH : CH\ CO\ C_6\ H_5 + AlCl_2\ C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$(C_6\ H_5)_2\ CH . CH . CO\ C_6\ H_5 + H_2\ O$$

$$|$$

$$AlCl_2$$

$$\downarrow$$

$$(C_6\ H_5)_2\ CH . CH_2 . CO\ C_6\ H_5 + AlCl_2\ OH.$$

In diesem Falle würde die Stelle des eingeführten Phenyls natürlich von derjenigen des Chlors im Hydrochlorid unabhängig sein. Letztere Erklärung des Vorganges schien

weniger wahrscheinlich zu sein in Anbetracht der oben hervorgehobenen Feststellung des leichteren Reagierens von Hydrochloriden im Vergleich zu freien Ketonen. Immerhin war die Möglichkeit, angesichts der Identität der Einwirkungsprodukte von Phenylmagnesiumbromid einerseits, und $C_6H_5 + AlCl_3$ andererseits auf Benzalacetophenon, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Ich habe deswegen die Befähigung des Benzols + Aluminiumchlorid, dem Phenylmagnesiumbromid analog zu reagieren, einer allgemeinen Prüfung unterzogen, indem ich diese Reagentien auf Benzoësäuremethylester, Benzophenon und Acetophenon einwirken liess — Körper, die mit Phenylmagnesiumbromid glatt unter Bildung der entsprechenden Additionsprodukte reagieren [1]). In allen Fällen waren die Resultate negativ. Demnach ist wahrscheinlich, dass Alluminiumchlorid + Benzol nicht im Sinne von Phenylmagnesiumbromid auf ungesättigte Ketone einwirken.

Die Frage der Anlagerungsstelle der Hydrochloride in A-Produkten bleibt offen, da für dieselben eine Ortsbestimmung des Halogens nach obiger Methode nicht möglich ist. Ungesättigte Ketone, welche überwiegend A-Hydrohaloide bilden, reagieren nicht mit Benzol und Aluminiumchlorid.

Die Bildungsweise von Diphenylpropiophenon aus Benzalacetophenonhydrochlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, wie sie im experimentellen Teil näher angegeben ist, eignet sich sehr gut zur Darstellung dieses Körpers und besitzt vor der Grignard'schen Synthese die Vorzüge einer grösseren Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung.

Durch Einwirkung von Benzol + Aluminiumchlorid auf Benzalacetophenondibromid erhielt ich einen halogenfreien Körper von der Formel $C_{21}H_{22}O$; es sind also die beiden Bromatome durch Phenylgruppen ersetzt worden. Da die

---

[1]) H. Masson, C. B. 1902 (1209); Ullmann und A. Münzenhuber, C. B. 1903 (583).

Bromatome in Ketondibromid nur an die Doppelbindung angelagert sein können und die Einwirkung von Benzol + Aluminiumchlorid, wie oben nachgewiesen, nur durch Gegenwart der Halogene bedingt wird, so muss man der entstandenen Verbindung die Formel

$$(C_6\ H_5)_2\ CH\ .\ CH\ .\ C_6\ H_5\ CO\ C_6H_5$$

zuerkennen. Das findet auch darin seine Bestätigung, dass durch Einwirkung von Benzol + Aluminiumchlorid auf Diphenylpropiophenonmonobromid derselbe Körper entsteht. Bergmann [1]) hat für diese Verbindung zwei Formeln angenommen: 1. $(C_6\ H_5)_3\ C\ .\ CH_2\ CO\ .\ C_6H_5$; und 2 $(C_6\ H_5)_2$ $CH\ .\ CH\ .\ CH\ C_6H_5\ .\ CO\ .\ C_6H_5$. Die zweite dieser Formeln stimmt mit der von mir aufgestellten überein.

Experimenteller Teil.

Bei der Ausführung der Versuche mit Aluminiumchlorid wurde hauptsächlich auf völligen Abschluss der Feuchtigkeit geachtet. Aluminiumchlorid gebrauchte ich stets in Ueberschuss. Das dreifache Gewicht des angewandten Ketons war in allen Fällen hinreichend.

Ich habe Versuche unter verschiedenen Temperaturbedingungen ausgeführt und dabei herausgefunden, dass Aluminiumchlorid bei Kochhitze zu stark reagiert, indem es häufig zur Spaltung des angewandten Ketons führt. So wurde im Reaktionsprodukt des Benzalacetophenons unter diesen Bedingungen Acetophenon nachgewiesen. Kühlung mit Eis oder mit kaltem Wasser führte dagegen zu einer Stockung der Reaktion, so dass die Zimmertemperatur sich im allgemeinen als die vorteilhafteste erwies, obgleich auch unter diesen Bedingungen schon in manchen Fällen partielle Spaltung eintrat, wie z. B. bei Benzalacetophenondibromid und Benzalmenthon.

---

1. Bergmann, Halle-Wittenberg 1907, Inauguraldissertation.

Benzalacetophenon + Benzol + Aluminiumchlorid.

Das zu den Versuchen benutzte Benzalacetophenon wurde aus käuflichen Acetophenon und Benzaldehyd durch Kondensation mit zwanzigprozentigem Natriummethylat nach Kostanetzky dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Man trägt in eine Lösung von 10 g Benzalacetophenon in 50 ccm Benzol 30 g Aluminiumchlorid ein und lässt das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf von ungefähr einer Stunde fängt die Benzollösung an sich unter Entweichen von Salzsäuredämpfen gelblich zu färben. Die Färbung wird immer intensiver und geht schliesslich in dunkelbraun bis schwarz über. Nach Verlauf von zirka 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch durch Hineinwerfen von Eisstücken zersetzt, die entstandenen basischen Aluminiumsalze durch überschüssige Salzsäure in Lösung gebracht und die etwas trübe Benzolschicht abgehoben, durchfiltriert und eingedunstet. Der zurückbleibende, bräunlich gefärbte Körper wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man am besten die Lösung von einer sich zuerst ausscheidenden öligen Verunreinigung abgiesst. Das Produkt bildet weisse Krystalle. Die Substanz erwies sich als identisch mit Kohlers [1]) Diphenylpropiophenon (Schmelzpunkt 96 °). Zur genaueren Identifizierung wurden dargestellt:

a) Das Diphenylpropiophenonmonobromid. [2])

3 g des obigen Körpers wurden in Chloroform gelöst und unter gelinder Erwärmung mit 10 %iger Bromchloroformlösung bis zur dauernden Braunfärbung versetzt. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 162 °. (Nach Kohler 163 °.) [2])

---

[1]) A. Chem. J. 29 (392—462).
[2]) Ibid. 31 (642—61).

b) Das Oxim.[1])

3 g desselben Körpers wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit Lösungen von 1,4 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 ccm Wasser und 3,3 g Kali in 5 ccm Wasser versetzt und zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde dann in kaltes Wasser geschüttet, das freie Oxim durch verdünnte Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Oxim bildete in Uebereinstimmung mit Kohlers Angaben schöne glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 129 °. (Nach Kohler 131 °.)

Durch vorstehende Versuche ist die Identität des durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Benzalacetophenon erhaltenen Körpers mit dem Diphenylpropiophenon festgestellt.

Ich habe die Zeitdauer der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Benzalacetophenon verschiedentlich variiert und dabei gefunden, dass die oben angegebene Dauer von 24 Stunden die günstigste ist. Bei kürzerer Einwirkung ist die Addition nicht vollständig, längeres Reagieren führt dagegen zur Bildung eines viel höher schmelzenden, in Benzol nur in Spuren löslichen Körpers. Sogar in dem oben angeführten Versuche liess sich dieser Körper als Trübung der Benzolschicht wahrnehmen. Die Bildung desselben und der öligen Verunreinigung beeinträchtigt die Ausbeute und erschwert die Darstellung des Diphenylpropiophenons in reinem Zustande. Sehr gute und reine Ausbeute bekommt man dagegen durch Einwirkung von Benzol + Aluminiumchlorid auf Benzalacetophenonhydrochlorid.

Benzalacetophenonhydrochlorid + Benzol + Aluminiumchlorid.

Benzalacetophenonhydrochlorid wird nach Anschütz und Montfort[2]) durch Sättigung einer Lösung von Benzalacetophenon in 6 Teilen Eisessig mit Chlorwasserstoff erhalten. Nach

---

[1]) A. Chem. J. 31 (642—61). [2]) A. 284 (2).

zwei- bis dreistündigem Stehen scheidet sich das Hydrochlorid beinahe vollständig aus. Dasselbe wird abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert.

Die Lösung von 10 g Hydrochlorid in 100 ccm Benzol wird bei 30—40° mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es findet sofort eine starke Salzsäureentwicklung statt. Zur Beschleunigung der Reaktion schüttelt man den Kolben fortwährend um. Nach Verlauf von zirka zehn Minuten hört die Salzsäureentwicklung im wesentlichen auf, und der Inhalt des Kolbens wird, wie oben bei Benzalacetophenon angegeben ist, weiter verarbeitet. Nach dem Abdunsten des Benzols bleibt das Diphenylpropiophenon in fast reinem Zustande zurück. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert und, wie oben angegeben, durch sein Monobromid und Oxim identifiziert. Ausbeute: 10,8 g (92 % der Theorie).

Die bequeme und schnelle Darstellungsweise sowie auch Reinheit und Ausgiebigkeit der Ausbeute verleihen dieser Synthese zur Darstellung des Diphenylpropiophenons manche Vorzüge vor der Kohler'schen. Der einzige Nachteil lag bis jetzt noch darin, dass die Darstellung und Isolierung des Hydrochlorids mit beträchtlichen Zeitverlusten verbunden war. Ich habe deswegen versucht, die Darstellung von Benzalacetophenonhydrochlorid und Diphenylpropiophenon zu einem einzigen Verfahren zu vereinigen, was mir auch sehr gut gelungen ist.

Darstellung von Diphenylpropiophenon aus Benzalacetophenon, Salzsäure, Aluminiumchlorid und Benzol.

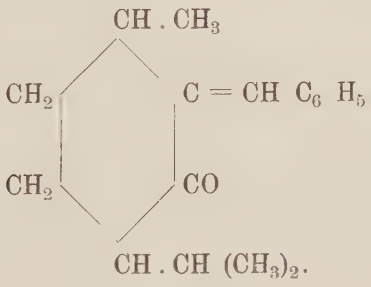
Man sättigt die Lösung von 10 g Benzalacetophenon in 100 g Benzol mit trockenem Chlorwasserstoff. Dabei scheidet sich ein Teil des in kaltem Benzol schwer löslichen Hydrochlorids aus. Deshalb wird bis zur vollkommenen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung auf 40—50° abgekühlt und portionsweise mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt. Die weitere Behandlung ist genau die gleiche wie

bei dem voranstehenden Versuche. Ausbeute: 12,3 g (89 % der Theorie).

Bei der Darstellung ist hauptsächlich darauf zu achten, dass Benzol in hinreichender Menge vorhanden ist (ungefähr die zehnfache Menge des angewandten Ketons), und dass die Temperatur der Lösung bei Behandlung des Hydrochlorids mit Aluminiumchlorid nicht unter 40—45 ° sinkt, denn sonst scheidet sich leicht das Hydrochlorid aus und wird dadurch der weiteren Einwirkung entzogen. Das Ende der Reaktion lässt sich am deutlichen Nachlassen der Salzsäureentwicklung erkennen. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Diphenylpropiophenon in sehr reinem Zustande.

Benzalmenthon + Benzol + Aluminiumchlorid.

Das zu den Versuchen benutzte Benzalmenthon wurde aus käuflichen Menthon und Benzaldehyd nach Semmler[1]) durch Kondensation mit alkoholischer Kalilauge dargestellt und im Vakuum von 12 mm bei 180—195 ° fraktioniert. Dasselbe hat nach Semmler[2]) folgende Formel:



Man versetzt eine Lösung von 5 g Benzalmenthon in 25 ccm Benzol mit 15 g Aluminiumchlorid und überlässt die Mischung bei Zimmertemperatur fünf Stunden sich selbst. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Eis und Salzsäure ver-

[1]) B. 37 (234). [2]) Ibid.

mischt, um die ausgeschiedenen Aluminiumverbindungen in Lösung zu bringen. Man trennt die Benzolschicht und erhält beim Eindunsten ein mit einer öligen, gelblichen Flüssigkeit verunreinigtes Krystallgemenge. Die Flüssigkeit hat einen menthonartigen Geruch. Die Krystallmasse wird auf Tonteller gestrichen und getrocknet. Man erhält so einen weissen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 156 bis 157 ° schmilzt. Er ist äusserst leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er keine Färbung.

I. 0,1697 g Substanz gaben 0,5364 g CO_2
„ „ „ 0,1370 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für C_{23} H_{28} O:
C = 86,2 %	C = 86,2 %
H = 8,9 %	H = 8,7 %.

II. 0,1778 g gaben 0,5632 g CO_2
„ „ 0,1440 g H_2O.

Gefunden:
C = 86,4 %; H = 9,0 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

I. 0,2090 g, in 20,67 g Benzol gelöst, gaben 0,18 Gefrierpunkterniedrigung.
II. 0,2590 g, in 16,25 g Benzol gelöst, gaben 0,30 Gefrierpunkterniedrigung.

Berechnet für C_{23} $H_{28}O$:	Gefunden:
M = 320	I. M = 275
	II. M = 260
	im Mittel M = 267.

Es ist mir nicht gelungen, das Rohprodukt frei von der ölartigen Beimischung zu erhalten. Dass dieses Oel kein

unverändertes Benzalmenthon ist, erkennt man an seinem intensiveren Geruch (nach freiem Menthon). Es bildet sich ausserdem dann in besonders reichlicher Menge, wenn die Reaktion lange ausgedehnt war. Offenbar ist es ein Gemenge von Spaltungsprodukten des Ketons — mit beträchtlichem Gehalt an Menthon.

Anisalacetophenon + Benzol + Aluminiumchlorid.

Das für die Versuche verwandte Anisalacetophenon wurde aus käuflichen Anisaldehyd und Acetophenon nach Pond, Maxwell und Normann [1]) durch Kondensation mit alkoholischer Kalilauge erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man versetzt die Lösung von 5 g Anisalacetophenon in 25 ccm Benzol mit 15 g Aluminiumchlorid und überlässt die Mischung 24 Stunden sich selbst. Das Reaktionsgemisch wird hierauf nach der bereits bei Benzalacetophennn beschriebenen Art und Weise weiter verarbeitet. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt ein gelblicher Körper zurück, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch Schmelzpunkt (71 °) und Krystallform als unverändertes Anisalacetophenon erweist. Zur weiteren Identifizierung wurde nach Pond, Maxwell und Normann [1]) das Dibromid dargestellt.

Man versetzt die Lösung von 1,25 g des Körpers in Chloroform mit zehnprozentiger Bromlösung bis zur bleibenden Braunfärbung. Es wurden 2,5 ccm Lösung dabei verbraucht (nach der Theorie 2,4 ccm). Das Dibromid wird aus der Chloroformlösung mit Alkohol ausgefällt und aus Essigäther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 139 °. (Nach Pond, Maxwell und Normann 140 °.)

---

[1]) C. B. 1899, II (1118).

Anisalacetophenonhydrochlorid + Benzol + Aluminiumchlorid.

Da Anisalacetophenon mit Salzsäure nur eine sehr unbeständige, in der Wärme leicht zersetzliche A-Verbindung bildet, so wurde das Hydrochlorid für den Versuch nicht isoliert, sondern in der Benzollösung in der Kälte dargestellt und schnell weiter verarbeitet.

Man sättigt die mit kaltem Wasser gekühlte Lösung von 5 g Anisalacetophenon in 25 ccm Benzol mit Salzsäure. Durch das entstandene Hydrochlorid nimmt dabei die Lösung eine orangerote Färbung an. Dann werden unter fortwährender Kühlung 15 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen, was eine heftige Salzsäureentwicklung zur Folge hat. Nach Verlauf von ca. zehn Minuten — das Kölbchen muss umgeschüttelt werden — beruhigt sich die Reaktion. Das Produkt wird mit Eis sersetzt und nach der früher erwähnten Methode weiter verarbeitet. Dabei wird ebenfalls als Endprodukt Anisalacetophenon erhalten, was durch Darstellung des Dibromides nachgewiesen werden kann.

Bei den folgenden drei Versuchen galt es zu prüfen, ob Aluminiumchlorid und Benzol wie Phenylmagnesiumbromid zu reagieren vermag.

Acetophenon + Benzol + Aluminiumchlorid.

Man versetzt eine Lösung von 5 g Acetophenon in 25 ccm Benzol mit 15 g Aluminiumchlorid und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zersetzung des Produktes mit Salzsäure erhält man das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Dasselbe negative Resultat liefert auch das Kochen des Gemisches auf dem Wasserbade.

Benzophenon + Benzol + Aluminiumchlorid.

Zwei Proben von je 5 g Benzophenon in 25 ccm Benzol, mit je 15 g Aluminiumchlorid versetzt, wurden unter verschiedenen Bedingungen auf ihre Reaktionsfähigkeit geprüft. Eine wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, die andere am Rückflusskühler gekocht. In beiden Fällen erhielt ich unverändertes Benzophon.

Benzoësäuremethylester + Benzol + Aluminiumchlorid.

Auch aus Benzoësäureester, Benzol und Aluminiumchlorid wurde unter denselben Bedingungen, wie bei dem voranstehenden Versuche, das unveränderte Ausgangsprodukt erhalten.

Benzalacetophenondibromid + Benzol + Aluminiumchlorid.

Das Dibromid wurde nach F. T. Pond, H. J. Jork und B. Z. Moore [1]) durch Bromieren in Chloroformlösung dargestellt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 108—109 °.

Man lässt eine Lösung von 5 g Dibromid in 50 ccm Benzol mit 15 g Aluminiumchlorid vier Stunden stehen. Die Reaktion verläuft viel ruhiger wie bei dem Hydrochlorid. Aehnlich wie bei dem freien Keton tritt die Braunfärbung und Gasentwickluug erst allmählich ein. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes nach bekannter Weise erhält man neben einer wasserhellen, beweglichen Flüssigkeit einen festen, graugefärbten Körper. Die Flüssigkeit ist stark halogenhaltig und besitzt einen ungemein ätzenden, die Augen stark angreifenden Geruch. Der feste Körper dagegen enthält im rohen Zustande nur Spuren von Halogen. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird er gereinigt und schmilzt dann bei 181—182 °. Er bildet weisse Krystalle und ist äusserst leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform, Benzol und

[1]) J. Amerik. Chem. Soc. 23 (789—96).

Eisessig, schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether und Petroläther.

I. 0,0978 g gaben 0,3224 g CO_2 und 0,0548 g H_2O
II. 0,1504 g „ 0,4924 g „ „ 0,0871 g „

Berechnet für C_{27} $H_{22}O$:	Gefunden: I	II
C = 89,5 %	89,8 %	89,3 %
H = 6,1 %	6,2 %	6,4 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1152 g in 19,14 g Benzol gelöst gaben 0,09 Gefrierpunkterniedrigung.

Berechnet für C_{27} $H_{22}O$:	Gefunden:
M = 362	M = 328.

Bei der oben angegebenen Dauer der Einwirkung (vier Stunden) habe ich die beste Ausbeute erzielt. Längeres Reagieren führt zur Vermehrung des flüssigen Zersetzungsproduktes; bei kürzerer Einwirkung scheint dagegen die Hauptreaktion nicht vollendet zu sein.

II. Teil.

Einwirkung von Benzol und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf α-β-ungesättigte Ketone.

Theoretischer Teil.

Bei der Darstellung von Anisalacetophenonhydrochlorid habe ich bei einem Versuche Schwefeldioxyd statt Salzsäure in die Benzollösung des Ketons eingeleitet und nach der Behandlung mit Aluminiumchlorid und Zersetzung mit Wasser einen gut krystallisierten, schwefelhaltigen Körper erhalten. Entsprechende Versuche mit anderen Ketonen ergaben ähnliche schwefelhaltige Produkte. Es wurden von mir im ganzen drei Ketone (Benzalacetophenon, Anisalacetophenon und Dibenzalaceton) der Einwirkung von Benzol + Schwefeldioxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid unterworfen und die entstandenen Körper untersucht. Ich fing dabei mit dem Benzalacetophenon an, das mir die meisten Schwierigkeiten bereitete. Die Verbrennung mit Bleichromat ergab keine übereinstimmenden Resultate. Später wurden bei Verbrennungen auf nassem Wege recht zufriedenstellende Resultate erzielt. Die Oxydationsversuche führten zu keinem entscheidenden Resultate. Nachdem durch dahingehende Versuche festgestellt war, dass Benzol mit in die Zusammensetzung des Produktes getreten war, lag die Annahme nahe, die neue Verbindung könnte durch Anlagerung der intermediär gebildeten Benzolsulfinsäure entstanden sein. Die letztere

bildet sich nämlich nach Friedel und Crafts [1]) aus Benzol und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Ich habe deswegen versucht auf synthetischem Wege, durch einfaches Zusammenbringen von Benzalacetophenon mit Benzolsulfinsäure in einem indifferenten Lösungsmittel, zu demselben Körper zu gelangen. Analoge Verbindungen sind schon auf diese Weise dargestellt worden. P. Kohler und M. Reimer [2]) haben durch Zusammenbringen von Toluolsulfinsäure mit verschiedenen α-β-ungesättigten Ketonen in alkoholischer Lösung Additionsprodukte erhalten, so aus Benzalacetophenon + Toluolsulfinsäure:

$$\begin{array}{l} C_6\ H_5\ CH\ .\ CH_2\ .\ CO\ C_6\ H_5 \\ \quad\quad\quad\

bis auf den Schmelzpunkt, welcher trotz wiederholten Umkrystallisierens stets um 10° niederer war als der des anderen Körpers. (Zum leichteren Verständnis und der Kürze wegen will ich den aus Benzalacetophenon + Benzolsulfinsäure erhaltenen Körper mit I, den anderen mit II bezeichnen.) Aus dieser verhältnismässig grossen Schmelzpunktdifferenz schloss ich auf eine Verschiedenheit der Struktur in den beiden Körpern. Versuche, die ich anstellte, um den I synthetisch darzustellen, schlugen fehl. Nur einen davon will ich erwähnen, weil sein Ergebnis von theoretischem Interesse sein dürfte. Um nachzuprüfen, ob der I-Körper nicht ein Produkt des weiteren Reagierens von Benzol + Aluminiumchlorid mit dem sich zunächst bildenden II wäre, wurde dieser letztere bei einem Versuch der Einwirkung dieser Agentien unterworfen. Als Produkt wurden Diphenylpropiophenon und Benzolsulfinsäure festgestellt:

$$C_6H_5\,CH(SO_2\,C_6H_5)\,CH_2\,CO\,C_6H_5 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,CH\,CH_2\,CO\,C_6H_5 + C_6H_5\,SO_2\,H.$$

Man sieht daraus, dass Aluminiumchlorid nicht nur auf Halogene, sondern auch auf Säurereste überhaupt im Sinne der Friedel-Crafts'schen Reaktion einwirkt.

Da alle Versuche, den Körper I auf synthetischem Wege zu erhalten, fehlschlugen, versuchte ich durch Spaltung dieses Körpers mit Kalilauge Einblick in seine Struktur zu erhalten, was mir auch gelang. Ich erhielt dabei Benzalacetophenon und Benzolsulfinsäure als Spaltungsprodukte, wodurch ich zu der Ueberzeugung gelangte, dass die beiden Körper doch identisch sein müssen, und die Differenz der Schmelzpunkte lediglich von dem unreinen Zustande eines der beiden Produkte herrühre. Da selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol der II-Körper nicht vollkommen rein erhalten werden konnte, wandte ich Alkohol an, aus welchem ich ihn in vollkommen reiner Form erhielt. Sein Schmelzpunkt war dann derselbe wie der des I. Die

entsprechenden Versuche mit Anisalacetophenon und Dibenzalaceton verliefen ohne jede Schwierigkeit. Die Produkte der Einwirkung von Benzol + Aluminiumchlorid + Schwefeldioxyd einerseits und Benzolsulfinsäure andererseits auf diese Ketone wurden leicht als identisch nachgewiesen. In Uebereinstimmung mit der Kohler- und Reimer'schen [1]) Feststellung für die Toluolsulfinsäure, wird nur 1 Molekül Benzolsulfinsäure an Dibenzalaceton addirt. Das steht im Gegensatz zu der Fähigkeit des Dibenzalacetons, 2 Mol. Halogenwasserstoff anzulagern. [2])

Für das Produkt aus Dibenzalaceton + Toluolsulfinsäure haben Kohler und Reimer die Formel:

$$C_6 H_5 \underset{\displaystyle SO_2 C_7 H_7}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CO . CH = CH C_6 H_5$$

aufgestellt. Demgemäss muss man dem Benzolsulfinsäureprodukt die analoge Formel:

$$C_6 H_5 \underset{\displaystyle SO_2 C_6 H_5}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CO . CH = CH C_6 H_5$$

zuerkennen.

Im Gegensatz zu den Hydrohalogenen bildet Benzolsulfinsäure mit Anisalacetophenon ein B-Produkt. Die empirische Formel ist $C_{22} H_{20} O_4 S$, es hat sich daher ein Mol. Keton mit einem Mol. der Säure vereinigt:

$$CH_3 O . C_6 H_4 CH = CH . CO C_6 H_5 + C_6 H_5 SO_2 H =$$
$$CH_3 O . C_6 H_4 \underset{\displaystyle SO_2 C_6 H_5}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CO C_6 H_5 .$$

---

[1]) C. B. 1904 (876).

[2]) Vorländer und Mumme B. 36 (1470).

Experimenteller Teil.

Benzalacetophenon + Benzol + Aluminiumchlorid + Schwefeldioxyd.

Man sättigt eine Lösung von 10 g Benzalacetophenon in 100 ccm Benzol mit Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Wasser. Dann werden unter fortdauernder Kühlung 30 g Aluminiumchlorid in die Lösung eingetragen. Dabei entweicht Schwefeldioxyd in grossen Mengen. Die Lösung färbt sich tief dunkelbraun. Um die Gasentwicklung zu erleichtern, wird das Kölbchen umgeschwenkt. Nach circa 10 Minuten hört die Schwefeldioxydentwicklung im wesentlichen auf. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und löst die Aluminiumverbindungen im Scheidetrichter mit Salzsäure. Dabei bleibt ein in kaltem Benzol unlöslicher, gelblicher Körper zurück. Beim Kochen desselben mit Benzol stellte sich heraus, dass die Substanz nicht einheitlich war, denn nur ein Teil war darin löslich, welcher beim Erkalten dann in Form schneeweisser Kryställchen ausfiel, während die andere als gelbe, amorphe, schwefelähnliche Masse zurückblieb. Wie es sich bei weiteren Versuchen herausstellte, bildet sich der gelbe Körper sekundär. Bei schnellem Arbeiten und guter Kühlung ist seine Menge minimal. Es wird wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt der primär entstehenden weissen Verbindung sein. Ich habe von seiner weiteren Untersuchung abgesehen.

Die weisse Substanz ist schwefelhaltig. Sie ist weder in verdünnten Säuren noch in Alkalien löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit schwach zitronengelber Farbe auf, die beim Erhitzen in dunkelbraun übergeht. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Benzol, ferner löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, nahezu unlöslich in Petroläther. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt sie bei 155 ^{0} und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Braunfärbung.

Die Verbrennung der Substanz mit Bleichromat ergab keine übereinstimmenden Resultate. Es wurden deswegen in der Folge die Analysen auf nassem Wege, mit Chromschwefelsäure, unter Verzicht auf die Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

I 0,2504 g gaben 0,1694 g Ba SO_4
II. 0,1307 g „ 0,0872 g „ „
III. 0,1541 g „ 0,4082 g CO_2
IV. 0,1549 g „ 0,4074 g „

Berechnet für C_{21} H_{18} O_3 S:		Gefunden:		
	I	II	III	IV
C = 72,00 %	72,24 %	71,72 %		
S = 9,14 %			9,30 %	9,16 %

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargewichtsbestimmung konnte mit einer Benzollösung nicht ausgeführt werden, da der Körper bei der Gefriertemperatur des Benzols auskrystallisierte. Sie wurde mit Naphthalinlösung ausgeführt.

0,1800 g, in 16,20 g Naphthalin gelöst, gaben 0,23 Schmelzpunkterniedrigung.

Berechnet für C_{21} H_{18} O_3 S:	Gefunden:
M = 350	M = 343.

Benzalacetophenon + Benzol + Schwefeldioxyd.

Es galt festzustellen, ob obiges Produkt durch einfache Anlagerung von Schwefeldioxyd an das Keton, ohne Mitwirkung von Aluminiumchlorid, entstehen könne. Das Ergebnis war negativ.

Benzalacetophenon + Schwefelkohlenstoff + Schwefeldioxyd + Aluminiumchlorid.

Beim Ersatz des Benzols durch Schwefelkohlenstoff wurde unverändertes Keton erhalten.

Spaltung durch Kalilauge.

5 g Substanz wurden mit 50 ccm 20prozentiger Kalilauge zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz

wurde von der Kalilauge allmählich angegriffen und bildete zuletzt eine auf der Oberfläche schwimmende ölige Schicht, welche nach dem Erkalten zu einem gelben, krystallinischen Körper erstarrte. Der Körper wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Aussehen, die Krystallform und der Schmelzpunkt deuteten auf Benzalacetophenon hin. Zum Nachweis wurde das Dibromid dargestellt. Die abfiltrierte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers blieb Benzolsulfinsäure zurück. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und mit Salzsäure und Zinkspänen zu Thiophenol reduziert.

Benzalacetophenon + Benzolsulfinsäure.

Die Lösung von 10 g Benzalacetophenon in 50 ccm Aether wird mit einer Lösung von 14 g Benzolsulfinsäure in 50 ccm Aether vermischt. Sofort findet Ausscheidung eines krystallinischen Körpers statt, sodass die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Man lässt den Kolben gut verkorkt 24 Stunden stehen, filtriert dann die ausgeschiedene Substanz ab und krystallisiert wiederholt aus Benzol um. Alle ihre Eigenschaften stimmen mit dem auf die früher erwähnte Weise aus Benzalacetophenon erhaltenen Körper überein. Erst nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sie den übereinstimmenden Schmelzpunkt = 155 °.

1. 0,1465 g gaben 0,3855 g CO_2
2. 0,1701 g „ 0,1164 g Ba SO_4.

Berechnet für C_{21} H_{18} O_3 S:	Gefunden:
C = 72,0 %	= 71,75 %
S = 9,14 %	= 9,40 %.

Diphenylpropiophenon + Benzol + Schwefeldioxyd + Aluminiumchlorid.

Es galt hier festzustellen, ob nicht der zu untersuchende Körper durch intermediäre Bildung von Diphenylpropiophenon (siehe den ersten Teil vorliegender Arbeit) und Anlagerung

der Benzolsulfinsäure an die Ketogruppe desselben entstanden war.

Die Lösung von 2 g Diphenylpropiophenon in 15 ccm Benzol wurde mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Resultat war unverändertes Diphenylpropiophenon.

Benzalacetophenon + Benzolsulfinsäureprodukt + Benzolsulfinsäure + Aluminiumchlorid.

Der höher schmelzende Körper konnte ferner durch weitere Anlagerung von Benzolsulfinsäure unter Einfluss von Aluminiumchlorid an den zuerst sich bildenden tiefer schmelzenden entstanden sein. Um das festzustellen, wurde folgender Versuch ausgeführt.

1 g des aus Benzalacetophenon + Benzolsulfinsäure erhaltenen Produktes wurde mit 1 g freier Benzolsulfinsäure in 100 ccm Benzol gelöst und mit 3 g Aluminiumchlorid sechs Stunden stehen gelassen. Als Produkt wurde wiederum Diphenylpropiophenon erhalten.

Identitätsnachweis der beiden Körper.

Die beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Produkte I und II des Benzalacetophenon hatten von vorn herein ganz gleiche Eigenschaften, bis auf den Schmelzpunkt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls gleich wurde. Die Analysen ergaben auch gleiche Werte. Ausserdem wurden zum Zwecke der Identifizierung Schmelzpunktbestimmungen mit Mischungen ausgeführt, und diese ergaben denselben Schmelzpunkt wie die beiden Komponenten. Schmilzt man ferner beide Körper auf einem Objektträger nebeneinander und betrachtet die Schmelze unter dem Mikroskop, so kann man beim Erstarren derselben keine Trennungsschicht wahrnehmen, sondern beide Substanzen krystallisieren gemeinsam aus.

Die Differenz der Schmelzpunkte der beiden Körper nach dem Umkrystallisieren aus Benzol lässt sich auf folgende Weise erklären. Im Falle der Zusammenwirkung von

Benzalacetophenon, Benzol, Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid wurde ein von Benzolsulfinsäure freies Produkt erhalten, da die sich eventuell bildende überschüssige Benzolsulfinsäure in Wasser gelöst bleibt: aus Wasser lässt sich Benzolsulfinsäure mit Benzol nicht ausziehen. Bei Anlagerung der Benzolsulfinsäure in ätherischer Lösung an das Keton dagegen bleibt ein kleiner Teil der in Ueberschuss (2 Mol.) angewandten Benzolsulfinsäure beim Abfiltrieren zurück. Beim Umkrystallisieren aus Benzol fällt diese Benzolsulfinsäure, da sie in kaltem Benzol schwer löslich ist, immer mit aus und drückt den Schmelzpunkt herunter. Bei Anwendung eines Lösungsmittels, in dem Benzolsulfinsäure leicht löslich ist, wie Alkohol, wird sie entfernt und der Körper erlangt seinen richtigen Schmelzpunkt.

Anisalacetophenon + Benzol + Schwefeldioxyd + Aluminiumchlorid.

Man sättigt eine Lösung von 10 g Anisalacetophenon in 50 ccm Benzol unter Kühlung mit Schwefeldioxyd und versetzt mit 30 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen. Nach 5—10 Minuten beruhigt sich die anfangs sehr heftige Schwefeldioxydentwicklung und das Produkt wird, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Der aus Benzol ausgeschiedene weisse Körper (eine Bildung des gelben Kondensationsproduktes wie bei Benzalacetophenon wurde nicht beobachtet) wird abfiltriert und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Er bildet spitze Nadeln. Schmelzpunkt = 163—164°, unter Zersetzung und Braunfärbung; er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Aether, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

1. 0,1251 g gaben 0,3287 g CO_2
2. 0,1612 g „ 0,0963 g Ba SO_4

Berechnet für C_{22} H_{20} O_4 S:	Gefunden:
C = 69,47 %	= 69,48 %
S = 8,40 %	= 8,20 %

Anisalacetophenon + Benzolsulfinsäure.

5 g Anisalacetophenon werden in 25 ccm Aether gelöst und mit einer Lösung von 6,5 g Benzolsulfinsäure in 25 ccm Aether vermischt. Wie bei Benzalacetophenon, so fällt auch hier sofort ein weisser Körper aus. Nach 24stündigem Stehen wird er abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. In allen seinen Eigenschaften ist er dem aus Anisalacetophenon + Benzol + Schwefeldioxyd + Aluminiumchlorid erhaltenen Produkt vollkommen gleich. Der Schmelzpunkt einer Mischung beider Körper stimmt mit dem jedes einzelnen überein, wodurch ebenfalls die Identität beider festgestellt ist.

1. 0,1812 g gaben 0,4625 g CO_2
2. 0,1558 g „ 0,0990 g Ba SO_4.

Berechnet für C_{22} H_{20} O_4 S:	Gefunden:
C = 69,47 %	= 69,61 %
S = 8,40 %	= 8,70 %.

Dibenzalaceton + Benzol + Schwefeldioxyd + Aluminiumchlorid.

Dibenzalaceton in Benzollösung wird wie oben mit Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid behandelt. Das Endprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen weissen, in Nadeln krystallisierenden Körper, Schmelzpunkt 169—170°, der leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff ist. Schwefelsäurefärbung: zitronengelb, beim Erhitzen rotbraun.

I. 0,1385 g gaben 0,3718 g CO_2
II. 0,1833 g „ 0,4928 g „
III. 0,1472 g „ 0,0932 g Ba SO_4
IV. 0,2105 g „ 0,1321 g „ „

Berechnet für	Gefunden:			
C_{23} H_{20} O_3 S:	I	II	III	IV
C = 73,10 %	73,20 %	73,33 %		
S = 8,51 %			8,70 %	8,60 %.

Dibenzalaceton + Benzolsulfinsäure.

Zur Lösung von 10 g Dibenzalaceton in 50 ccm Aether werden 13 g Benzolsulfinsäure in Aether gegossen. Die weitere Behandlung geht in derselben Weise vor sich, wie in den vorher beschriebenen Versuchen. Der entstandene Körper ist vollkommen identisch mit dem oben erwähnten.

I. 0,1559 g gaben 0,4928 g CO_2
II. 0,1221 g „ 0,0768 g Ba SO_4

Berechnet für C_{23} H_{20} O_3 S:	Gefunden: I	II
C = 73,40 %	= 73,25 %	
S = 8,51 %		8,64 %.

III. Teil.

Weg zur Darstellung des Triphenylallens.

Theoretischer Teil.

Vorländer[1]) und Siebert haben bei der trockenen Destillation des diphenylessigsauren Bariums statt Tetraphenylaceton einen ungesättigten Kohlenwasserstoff erhalten, den sie als Tetraphenylallen $(C_6\ H_5)_2\ C = C = C\ (C_6\ H_5)_2$ erkannten. Denselben Körper haben sie auch auf andere Weise, von Benzalacetophenon ausgehend, synthetisch dargestellt. Die letztere Synthese geht so vor sich: durch zweimalige Behandlung des Benzalacetophenons mit Phenylmagnesiumbromid kommt man zum Tetraphenylalkohol[2]); daraus durch H_2O-Abspaltung zum Tetraphenylpropylen und von dessen Dibromid durch zweimalige HBr-Abspaltung zum Tetraphenylallen.

$$C_6\ H_5\ CH = CH\ .\ CO\ C_6\ H_5 + 2\ C_6\ H_6$$
$$\downarrow$$
$$(C_6\ H_5)_2\ CH\ .\ CH_2\ .\ COH\ (C_6\ H_5)_2$$
$$\downarrow \qquad\qquad - H_2O$$
$$(C_6\ H_5)_2\ CH\ CH = C\ (C_6\ H_5)_2$$
$$\downarrow \qquad\qquad + Br_2$$
$$(C_6\ H_5)_2\ CH\ CH\ Br\ C\ Br\ (C_6\ H_5)_2$$
$$\downarrow \qquad\qquad - 2\ HBr.$$
$$(C_6\ H_5)_2\ C = C = C\ (C_6\ H_5)_2.$$

---

[1]) B. 39 (1024—1035).

[2]) Kohler, Amer. Chem. J. 29 bez. 31.

Auch auf andere Weise noch wurde dasselbe Allenderivat synthetisch gewonnen, und zwar von Vorländer[1]) und Osterburg aus Phenylbenzalacetophenon. Durch letztere Darstellungsweise wurde seine Struktur endgültig festgestellt. An diese Arbeiten anknüpfend, habe ich versucht, Triphenylallen synthetisch darzustellen. Ich ging dabei von Benzalacetophenon aus. Durch Reduktion desselben mit Zinkstaub und Essigsäure bekommt man nach Schneidewind[2]) Benzylacetophenon. Das letztere gedachte ich durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid in den Triphenylpropylalkohol überzuführen, um durch Wasserabspaltung daraus zu Triphenylpropylen zu kommen. Aus dem Dibromid des letzteren sollte dann durch Abspaltung zweier Moleküle HBr das Triphenylallen erhalten werden.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5\,CH = CH\,.\,CO\,C_6H_5 \\
\qquad\qquad\downarrow \qquad\quad + H_2 \\
C_6H_5\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,C_6H_5 \\
\qquad\qquad\downarrow \qquad\quad + C_6H_6 \\
C_6H_5\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COH\,(C_6H_5)_2 \\
\qquad\qquad\downarrow \qquad\quad - H_2O \\
C_6H_5\,CH_2\,.\,CH = C\,(C_6H_5)_2 \\
\qquad\qquad\downarrow \qquad\quad + Br_2 \\
C_6H_5\,CH_2\,.\,CHBr\,.\,CBr\,(C_6H_5)_2 \\
\qquad\qquad\downarrow \qquad\quad - 2\,HBr_2 \\
C_6H_5\,C\,H = C = C\,(C_6H_5)_2.
\end{array}
$$

Bei der Ausführung dieses Planes bin ich mit Ausnahme des ersten Produktes, Triphenylpropylalkohols, welcher ein schön krystallisierender Körper ist, auf lauter Oele gestossen, deren weitere Verarbeitung unterbleiben musste.

---

[1]) Osterburg, Inaug.-Dissert. Halle-Witt. 1906.

[2]) B. 21 (1325).

Experimenteller Teil.

Das als Ausgangsmaterial angewandte Benzylacetophenon wurde nach der Angabe von Schneidewind [1]) aus Benzalacetophenon durch Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink dargestellt. Ich habe 75 g Benzalacetophenon in 400 ccm Essig gelöst und in die kochende Lösung 120 g Zink im Laufe von 4 Stunden allmählich eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde aus Essigsäure mit Wasser ausgefällt, mit überschüssigem Zink zusammen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ausgeäthert. Da bei der Reduktion stets ein anderes, höher schmelzendes, in Aether spurenweise lösliches Kondensationsprodukt entsteht, so musste das Rohprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen werden. Das Benzylacetophenon ging dabei bei 15 mm Druck bei 170—180 ° über und erstarrte bald in der Vorlage. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne, glänzende bei 72 bis 73 ° schmelzende Blättchen.

Darstellung des Triphenylpropylalkohols.

Ich habe die Lösung von 5 g gutgetrocknetem Benzylacetophenon in 25 ccm wasserfreiem Aether durch den Rückflusskühler zu dem frisch in äquimolekularer Menge dargestellten, ebenfalls in trockenem Aether gelösten Phenylmagnesiumbromid allmählich in kleinen Portionen gegeben, wobei der das Phenylmagnesiumbromid enthaltende Kolben wegen der heftigen Reaktion mit Wasser gekühlt werden musste. Nachdem sich die Reaktion beruhigt hatte, wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurden die entstandenen Organomagnesiumverbindungen im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt nnd das organische Produkt ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Aethers wurde der zurückgebliebene feste Körper aus einer Mischung von Benzol und Petroläther wiederholt umkrystallisiert. Schmelzpunkt 88 °. Er ist äusserst leicht löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich

[1]) B. 21 (1325).

in Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, schwer löslich in Petroläther, und bildet lange, prismatische Nadeln.

I. 0,1359 g gaben 0,4360 g CO_2 und 0,0905 g H_2O
II 0,1134 g „ 0,3634 g „ „ 0,0735 g „

Berechnet für C_{21} H_{20} O:	Gefunden: I	II
C = 87,60 %	= 87,50 %	= 87,40 %
H = 7,00 %	= 7,40 %	= 7,20 %

Versuch einer Darstellung von Triphenylpropylen.

3 g Triphenylpropylalkohol wurden in 15 g Essigsäureanhydrid gelöst und fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde das Produkt mit überschüssiger Sodalösung ausgeschüttelt unb ausgeäthert. Das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende, weisslich-gelbe Oel liess sich weder durch starke Abkühlung, noch durch Stehen im Exsiccator zur Erstarrung bringen.

Bromieren des Produktes.

2,16 g vom oben erhaltenen Oel wurden in Chloroform gelöst und mit zehnprozentiger Brom-Chloroformlösung bis zur dauernden Braunfärbung versetzt. Nach Abdunsten von Chloroform und überschüssigem Brom blieb ein braunes, stark halogenhaltiges Oel zurück, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Abspaltuug von HBr.

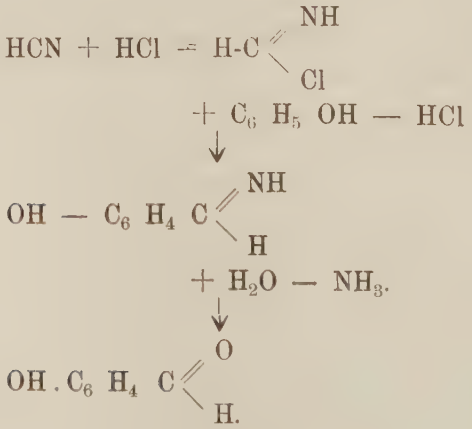
Ich erhitzte das oben erhaltene Bromid vier Stunden lang mit überschüssigem alkoholischem Kali am Rückflusskühler, destillierte dann den Alkohol ab und zog den Rückstand mit Aether aus. Nach Abdunsten des Aethers blieb ein gelbes, nicht erstarrendes, halogenfreies Oel zurück. Um die Doppelbindungen nachzuweisen, wurde zur Lösung von 1,17 g dieses Oels in Chloroform aus einer Bürette zehnprozentige Bromlösung in Chloroform bis zur bleibenden Färbung hinzugegeben. 4,9 ccm Bromlösung waren erforderlich (theoretisch auf Triphenylallen berechnet 4,62 ccm).

IV. Teil.

Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.
(Eine neue Synthese von Nitrilen und aromatischen 1—2 Diketonen.)

Theoretischer Teil.

Gattermann[1]) hat beim weiteren Ausbau seiner bekannten Aldehydsynthese einen Weg ausfindig gemacht, der es gestattet in Phenol und dessen Aether die Aldehydgruppe einzuführen. Die Methode besteht darin, dass er auf die aromatischen Körper bei Gegenwart von Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom Blausäure einwirken lässt, und das Reaktionsgemisch in der bekannten Weise mit Wasser zersetzt. Der Vorgang dabei ist folgender: Aus Blausäure und Salzsäure entsteht intermediär das Chlorid der Iminoameisensäure, welches dann bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit den Phenolen und deren Aethern reagiert unter Bildung der Iminoverbindung des entsprechenden Aldehyds. Diese ist leicht zersetzlich und wird bereits durch Wasser in Ammoniak und Aldehyd gespalten. Nachstehende Gleichungen sollen dies veranschaulichen:



[1]) A. 347 (347).

Es war anzunehmen, dass die Fähigkeit, mit Phenolen, Phenoläthern, Benzol und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf obige Weise zu reagieren, nicht nur dem Cyanwasserstoff selbst, sondern auch dem Dicyan und jenen Verbindungen, welche CN-Gruppe enthalten, eigen ist. Ich habe von solchen Verbindungen Dicyan und Benzonitril auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Benzol (in Gegenwart von Salzsäure und Aluminiumchlorid) untersucht. Dicyan gab glatt die beiden zu erwartenden Produkte: Benzoylcyanid und Benzil:

I. $CN - CN + HCl$

$$CN - C(=NH)Cl + C_6H_6 - HCl$$

$$CN - C(=NH)C_6H_5 + H_2O - NH_3$$

$$C_6H_5 - C(=O)CN.$$

II. $CN - CN + 2\ HCl$

$$(NH)Cl - C - C(NH)Cl + 2\ C_6H_6 - 2\ HCl$$

$$(NH)C_6H_5 - C - C(NH)C_6H_5 + 2\ H_2O - 2\ NH_3$$

$$C_6H_5 - C(=O) - C(=O) - C_6H_5.$$

Bei kurzer Einwirkung bildet sich hauptsächlich Benzoylcyanid, bei andauernder dagegen Benzil, sodass man die Darstellung nach Belieben regulieren kann. Es ist mir auch gelungen, die beiden Produkte voneinander zu trennen. Mit Bestimmtheit ist ferner anzunehmen, dass Dicyan auch mit Homologen des Benzols, und Phenoläthern in demselben Sinne zu reagieren vermag, denn Benzol ist bekanntlich gegenüber der Friedel-Crafts'schen Reaktion eines der trägsten Agentien. In diesem Falle würde die obige Reaktion eine neue Synthese der 1—2 aromatischen Diketone und der aromatischen Ketonitrile bedeuten.

Der Versuch mit Benzonitril ergab ein negatives Resultat. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese scheinbare Reaktionsunfähigkeit auf folgender Ursache beruht: nach Scholl und Norr verbindet sich Benzonitril mit Aluminiumchlorid zu einer krystallinischen Verbindung $C_7 H_5 N AlCl_3$. Diese Verbindung ist in Benzol unlöslich, scheidet sich aus und wird dadurch der Einwirkung entzogen.

Experimenteller Teil.

Bildung von Benzoylcyanid.

Eine Mischung von 50 ccm Benzol und 20 g Aluminiumchlorid wird in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen. Durch den Kork gehen zwei Röhren; die eine, die zum Gasableiten dient, ragt nur wenig unter den Kork hinein; die andere, zum Gaszuleiten bestimmt, taucht in das Benzol hinein und verzweigt sich über dem Kork gabelförmig. Das eine Ende dieser Gabel ist mit einem Dicyan-, das andere mit einem Salzsäure-Entwickelungsapparat verbunden. Das Dicyan wird aus Kupfervitriol und Cyankalium entwickelt und streicht vor dem Eintritt in das Benzol durch zwei Chlorcalcium-U-Rohre. Das Chlorwasserstoffgas wird ebenfalls

zum Trocknen durch Schwefelsäure und Chlorcalciumrohr geleitet. Der Gasstrom wird so reguliert, dass möglichst nur zwei bis drei Blasen in der Sekunde im Benzol aufsteigen. Um Aluminiumchlorid mit Benzol inniger zu vermischen, wird das Kölbchen häufig umgeschwenkt. Bald beginnt das Benzol sich unter Erwärmung braun zu färben. Die Farbe geht schliesslich ins Schwarze über. Gegen Ende der Reaktion nimmt man eine unbeträchtliche Abscheidung schwarzer Flocken wahr. Nach Verlauf einer Stunde wird die schwarze Flüssigkeit vom Aluminiumchlorid und abgeschiedenen Flocken abgegossen und in Eiswasser und schliesslich Salzsäure eingetragen. Die klare Benzolschicht wird im Scheidetrichter abgehoben und eingedunstet. Es bleibt ein fester Körper in tafelförmigen Krystallen zurück. Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Aether schmilzt er bei 31—32 °. Der Körper siedet bei 205—209 ° unter geringer Zersetzung. In den Lehrbüchern sind Schmelzpunkt und Siedepunkt des Benzoylcyanids zu 32—33 ° bez. 206—208 ° angegeben. Zur weiteren Identifizierung wurde der Körper analysiert und mit Kalilauge gespalten.

I. 0,1830 g gaben 0,4912 g CO_2 und 0,0676 g H_2O
II. 0,1783 g „ 16,6 ccm N bei 13 ° und 753 mm.

Berechnet für $C_8 H_5 O N$:	Gefunden: I	II
C = 73,28 %	73,20 %	
H = 3,82 %	4,10 %	
N = 10,69 %		10,90 %

Spaltung mit Kalilauge.

Einige Körnchen der Substanz werden mit 3 ccm verdünnter Kalilauge bis zur Lösung gekocht. Dann wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und in zwei Teile geteilt. Den einen Teil habe ich mit Kalilauge und mit einer Mischung von Ferro- und Ferrisalz erwärmt, und damit

Berlinerblau erhalten. Der andere wurde ausgeäthert, und die Benzoësäure durch Darstellung ihres Aethylesters identifiziert.

Bildung von Benzil.

In 50 ccm Benzol mit 20 g Aluminiumchlorid habe ich, wie oben angegeben, Dicyan und Salzsäure im Laufe von drei Stunden eingeleitet. Es wird dabei, besonders bei der zweiten Hälfte der unter Erwärmung verlaufenden Reaktion, eine reichliche Abscheidung der bereits erwähnten dunklen Flocken beobachtet. Sodann wird das Kölbchen, gut verkorkt, 24 Stunden sich selbst überlassen Die erst tief braune bis schwarze Flüssigkeit hellt sich bis zur schwach gelblichen Färbung auf. Die Flüssigkeit und der feste Rückstand werden durch Dekantieren von einander möglichst vollständig getrennt (nachspülen mit Benzol) und jedes für sich in Eiswasser eingetragen. Aus der Benzollösung kann man durch Eindunsten Spuren von Benzoylcyanid erhalten. Der feste Rückstand ergibt dagegen nach dem Ausäthern und Eindunsten das durch Spuren einer blauen Substanz verunreinigte Benzil. Die farbige Verunreinigung lässt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol beseitigen. Diese Substanz scheint sehr unbeständig zu sein, denn schon beim Kochen der blauen alkoholischen Lösung schlägt die Farbe ins hell Gelbe um. Ausbeute an Benzil = 3,5 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt 92—94 °. Wittenberg und V. Meyer geben den Schmelzpunkt von Benzil zu 95 ° an. Zur Identifizierung habe ich das Benzil in Benzilsäure verwandelt.

Ich habe erwähnt, dass bei der Einwirkung von Dicyan + Aluminiumchlorid + Salzsäure auf Benzol die dekantierte Benzollösung das Benzoylcyanid, der feste Rückstand dagegen Benzil lieferte. Aus der tief schwarz gefärbten Benzollösung erhielt ich viel Benzoylcyanid, aus der schwach gelblich gefärbten nur Spuren. Man ersieht daraus, dass die dem Benzoylcyanid entsprechende Organoaluminium-

verbindung in Benzol mit brauner bis schwarzer Farbe löslich, die Benzil liefernde dagegen unlöslich ist und in den beobachteten braunen Flocken ausfällt. Diese Eigenschaft ermöglicht die Trennung der beiden Produkte, die bei der obigen Reaktion enstehen.

Darstellung von Benzoylcyanid aus Dicyan, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die erwähnte Reaktion wurde so modifiziert, dass kein freies Salzsäuregas zugeleitet wurde. Im übrigen waren dieselben Bedingungen beibehalten. Ausbeute an Benzoylcyanid 0,4 g (gegenüber 2 g von vorhin). Die Reaktion wird also durch Abwesenheit freier Salzsäure gehemmt.

Benzonitril + Benzol + Aluminiumchlorid.

5 g Benzonitril wurden in einem Kölbchen mit 25 ccm Benzol und 15 g Aluminiumchlorid vermischt. Sofort fand eine sich in Braunfärbung und Selbsterwärmung äussernde Reaktion statt. Bald fing, unter Abscheidung brauner Flocken, die Färbung der Lösung an zu verblassen. Das Kölbchen wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der Zerlegung mit Eiswasser ergab sich als Endprodukt unverändertes Benzonitril, was durch Destillation im Vakuum (10 mm) bei 69 ° wiedergewonnen wurde.

Lebenslauf.

Am 13. (26.) Oktober 1879 wurde ich, Alex Friedberg, als Sohn des praktischen Arztes Daniel Friedberg und seiner Ehefrau Elisabeth, geborene Apseitoff, im Familiengute Sapljussie, Gouvernement Petersburg, in Russland geboren. Meinen Schulunterricht empfing ich auf dem Gymnasium zu Nowgorod, welches ich Ostern 1899 mit dem Reifezeugnis verliess. Dann studierte ich vom August 1899 bis April 1902 an der Universität zu Petersburg Naturwissenschaften weiter von Michaelis 1902 bis zum Schluss des Sommersemesters 1903 an der Universität zu Heidelberg ebenfalls Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, und vollendete meine Studien an der Universität zu Halle a. S., woselbst ich vom 7. November 1903 bis zum Schluss des Sommersemesters 1907 immatrikuliert war. Im Februar 1906 bestand ich das Verbandsexamen und am 3. August 1909 das Rigorosum. Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten.

In Petersburg:

Konowalow, Schimkjewitsch, Van-der-Flitt, Dogel, Gobi u. a.

In Heidelberg:

Curtius, Quincke.

In Halle:

Volhard, Vorländer, Döbner, Dorn, Ebbinghaus, Schwarz.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.